

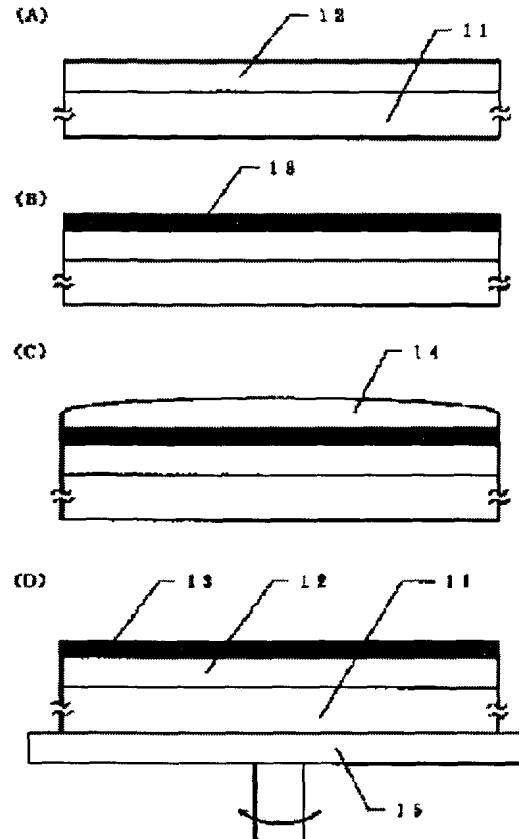
## MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR

**Patent number:** JP7226374  
**Publication date:** 1995-08-22  
**Inventor:** CHIYOU KOUYUU; KUSUMOTO NAOTO; OTANI HISASHI; TAKEYAMA JUNICHI; MIYANAGA SHOJI  
**Applicant:** SEMICONDUCTOR ENERGY LAB  
**Classification:**  
 - international: H01L21/20; H01L21/336; H01L29/78; H01L29/786;  
 H01L21/02; H01L29/66; (IPC1-7): H01L21/20;  
 H01L21/336; H01L29/786  
 - european:  
**Application number:** JP19940037969 19940210  
**Priority number(s):** JP19940037969 19940210

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP7226374

**PURPOSE:** To provide a method of obtaining a crystalline silicon through a thermal treatment which is carried out at a specific temperature for a specific time using catalytic element that promotes crystallization, wherein an irradiation operation is carried out together with a thermal treatment at the same time.  
**CONSTITUTION:** A very thin oxide film 13 is formed on an amorphous silicon film 12 provided onto a glass board 11, and a water solution such as acetate water solution where 10 to 200ppm (adjusted) of catalytic element such as nickel or the like is added is dripped down on the oxide film 13. The glass board 11 is made to stand in this state for a specific time and then spin-dried by a spinner 15. The glass board 11 is thermally treated at a temperature of 550 deg.C for four hours and furthermore irradiated with laser rays for the formation of a crystalline silicon film. In this constitution, a water solution is controlled in concentration of catalytic element, whereby a formed crystalline silicon film can be precisely controlled in concentration of catalytic element. Thus, a semiconductor device of high characteristics can be obtained by the use of this crystalline silicon film.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-226374

(43)公開日 平成7年(1995)8月22日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H01L 21/20

8418-4M

29/786

21/336

9056-4M

H01L 29/78

311

Y

審査請求 未請求 請求項の数14 FD (全23頁)

(21)出願番号

特願平6-37969

(71)出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所  
神奈川県厚木市長谷398番地

(22)出願日

平成6年(1994)2月10日

(72)発明者 張 宏勇

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

(72)発明者 楠本 直人

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

(72)発明者 大谷 久

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】半導体作製方法

(57)【要約】

【目的】 結晶化を助長する触媒元素を用いて、550°C程度、4時間程度の加熱処理で結晶性珪素を得る方法において、加熱処理とレーザー光の照射を併用する。

【構成】 ガラス基板上に形成された非晶質珪素膜上に極薄の酸化膜を形成し、ニッケル等の触媒元素を10～200ppm(要調整)添加した酢酸塩溶液等の水溶液を滴下する。この状態で所定の時間保持し、スピナーを用いてスピンドライを行なう。そして、550°C、4時間の加熱処理を行ない、さらにレーザー光を照射することによって、結晶性珪素膜を得る。上記構成において、溶液中の触媒元素の濃度を調整することで、完成した結晶性珪素膜中における触媒元素の濃度を精密に制御することができる。そしてこの結晶性珪素膜を用いることで、高い特性を有する半導体装置を得ることができる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非晶質珪素膜の一方の面に結晶化を助長する触媒元素を導入する工程と、  
前記非晶質珪素膜の触媒元素が導入された面側に結晶核を形成する工程と、  
前記非晶質珪素膜の脱水素化を行う工程と、  
前記非晶質珪素膜の結晶核が形成された面側からレーザー光またはそれと同等の強光を照射し、前記非晶質珪素膜を結晶化する工程と、  
を有する半導体作製方法。

【請求項2】 非晶質珪素膜の一方の面に結晶化を助長する触媒元素を導入する工程と、  
前記非晶質珪素膜の脱水素化を行う工程と、  
前記非晶質珪素膜の触媒元素が導入された面側に結晶核を形成する工程と、  
前記非晶質珪素膜の結晶核が形成された面側からレーザー光またはそれと同様の強光を照射し、前記非晶質珪素膜を結晶化する工程と、  
を有する半導体作製方法。

【請求項3】 非晶質珪素膜の一方の面に結晶化を助長する触媒元素を導入する工程と、  
前記非晶質珪素膜の触媒元素が導入された面側に結晶核を形成する工程と、  
前記非晶質珪素膜中に不対結合手を形成する工程と、  
前記非晶質珪素膜の結晶核が形成された面側からレーザー光またはそれと同等の強光を照射し、前記非晶質珪素膜を結晶化する工程と、  
を有する半導体作製方法。

【請求項4】 非晶質珪素膜の一方の面に結晶化を助長する触媒元素を導入する工程と、  
前記非晶質珪素膜中に不対結合手を形成する工程と、  
前記非晶質珪素膜の触媒元素が導入された面側に結晶核を形成する工程と、  
前記非晶質珪素膜の結晶核が形成された面側からレーザー光またはそれと同等の強光を照射し、前記非晶質珪素膜を結晶化する工程と、  
を有する半導体作製方法。

【請求項5】 非晶質珪素膜の脱水素化を行う工程と、前記非晶質珪素膜の一方の面に結晶化を助長する触媒元素を導入する工程と、前記非晶質珪素膜の触媒元素が導入された面側に結晶核を形成する工程と、前記非晶質珪素膜の結晶核が形成された面側からレーザー光またはそれと同等の強光を照射し、前記非晶質珪素膜を結晶化する工程と、を有する半導体作製方法。

【請求項6】 非晶質珪素膜中に不対結合手を形成する工程と、  
前記非晶質珪素膜の一方の面に結晶化を助長する触媒元素を導入する工程と、

2

前記非晶質珪素膜の触媒元素が導入された面側に結晶核を形成する工程と、  
前記非晶質珪素膜の結晶核が形成された面側からレーザー光またはそれと同等の強光を照射し、前記非晶質珪素膜を結晶化する工程と、  
を有する半導体作製方法。

【請求項 7】 非晶質珪素膜の一方の面に結晶化を助長する触媒元素を導入する工程と、

前記非晶質珪素膜の一方の面に接して窒化膜を形成する工程と、

10 工程と、

前記非晶質珪素膜の脱水素化を行う工程と、  
前記非晶質珪素膜の触媒元素が導入された面側に結晶核  
を形成する工程と、  
前記非晶質珪素膜の結晶核が形成された面側からレーザ  
ー光またはそれと同等の強光を照射し、前記非晶質珪素  
膜を結晶化する工程と、  
を有する半導体作製方法。

【請求項8】 非晶質珪素膜の一方の面に結晶化を助長する触媒元素を導入する工程と、

20

前記非晶質珪素膜の一方の面に接して塗化膜を形成する工程と、  
前記非晶質珪素膜の触媒元素が導入された面側に結晶核を形成する工程と、  
前記非晶質珪素膜中の脱水素化を行う工程と、  
前記非晶質珪素膜の結晶核が形成された面側からレーザー光またはそれと同等の強光を照射し、前記非晶質珪素膜を結晶化する工程と、  
を有する半導体作製方法。

【請求項 9】 非晶質珪素膜の一方の面に結晶化を助長する触媒元素を導入する工程と、  
前記非晶質珪素膜の一方の面に接して窒化膜を形成する工程と、  
前記非晶質珪素膜中に不対結合手を形成する工程と、  
前記非晶質珪素膜の触媒元素が導入された面側に結晶核を形成する工程と、  
前記非晶質珪素膜の結晶核が形成された面側からレーザー光またはそれと同等の強光を照射し、前記非晶質珪素膜を結晶化する工程と、  
を有する半導体作製方法。

40

【請求項10】非晶質珪素膜の一方の面に結晶化を助長する触媒元素を導入する工程と、  
前記非晶質珪素膜の一方の面に接して窒化膜を形成する工程と、  
前記非晶質珪素膜の触媒元素が導入された面側に結晶核を形成する工程と、  
前記非晶質珪素膜中に不対結合手を形成する工程と、  
前記非晶質珪素膜の結晶核が形成された面側からレーザー光またはそれと同等の強光を照射し、前記非晶質珪素膜を結晶化する工程と、  
を有する半導体作製方法。

【請求項11】請求項1乃至請求項10において、触媒元素としてNi、Pt、Cu、Ag、Au、In、Sn、Pb、P、As、Sbから選ばれた一種または複数種類の元素を用いることを特徴とする半導体作製方法。

【請求項12】請求項1乃至請求項10において、触媒元素としてVIII族、IIIB族、IVB族、VB族元素から選ばれた一種または複数種類の元素を用いることを特徴とする半導体作製方法。

【請求項13】一方の面側に結晶核が形成され、かつ脱水素化が行われた非晶質珪素膜に対して、前記結晶核が形成された面側からレーザー光またはそれと同等の強光を照射し、前記結晶核から結晶成長を行わすことを特徴とする半導体作製方法。

【請求項14】一方の面側に結晶核が形成され、かつ不対結合手が形成された非晶質珪素膜に対して、前記結晶核が形成された面側からレーザー光またはそれと同等の強光を照射し、前記結晶核から結晶成長を行わすことを特徴とする半導体作製方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、絶縁ゲート型電界効果トランジスタ等の薄膜デバイスに用いられる結晶性を有する半導体を作製する方法に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】従来、薄膜型の絶縁ゲート型電界効果トランジスタ（以下に薄膜トランジスタと称する）等の薄膜デバイスに用いられる結晶性を有する珪素半導体薄膜の作製方法としては、プラズマCVD法や熱CVD法で形成された非晶質珪素膜をレーザー光の照射や加熱によって結晶化させる方法が知られている。結晶性を有する珪素膜または結晶性珪素膜とは、一般に多結晶珪素膜、微結晶珪素膜、マイクロクリスタル等と称される珪素膜。さらには、結晶成分または結晶構造を有する珪素膜のことをいう。

##### 【0003】

【発明が解決しようする課題】レーザー光の照射による結晶化は、レーザービームの不均一性や出力の変動があるので、膜中における結晶性が不均一になるという問題がある。本発明は、レーザー光の照射による非晶質珪素膜の結晶化を行う場合において、均一な結晶性を有する珪素薄膜を得る技術を提供することを目的とする。

##### 【0004】

【発明を解決するための手段】本発明は、一方の表面に結晶核が形成されており、かつ水素出しが行われ不対結合手が形成されている非晶質珪素膜に対して、結晶核が形成されている面側からレーザー光または強光を照射することにより結晶核を成長させ結晶性珪素膜を得ることを要旨とする。

【0005】非晶質珪素膜の一方の表面というのは、例えば絶縁表面を有する基板であるガラス基板上に形成さ

れた非晶質珪素膜の裏面または表面の内の方の面ということである。なお基板としては、石英基板や半導体基板の表面に絶縁膜を形成したものを用いることができる。

【0006】水素出しあるいは脱水素化を行う方法としては、加熱処理による方法を挙げることができる。この加熱処理は、真空もしくは不活性雰囲気中において行われることが望ましい。またこの加熱処理は、水素出しを行う非晶質珪素膜の結晶化温度以下の温度で行う必要がある。これは、結晶化温度以上の温度で加熱処理を行なうと非晶質半導体が結晶化を起こしてしまい、後のレーザー光の照射による結晶化において十分な結晶化ができないからである。

【0007】非晶質珪素膜の結晶化温度は一般に600度程度であるが、後に詳述するように、結晶化を助長する触媒元素の導入で、結晶化温度は550度さらにはそれ以下の温度となる。よってこの場合における結晶化温度以下における加熱処理は、500度以下、好ましくは450度以下とすることが適当である。

20 【0008】また、真空もしくは不活性雰囲気中で加熱処理を行なうのは、非晶質珪素膜表面に不要な薄膜例えば酸化膜等が成膜されてしまうことを防ぐためである。

【0009】この非晶質珪素膜を結晶化温度以下の温度で加熱処理することにより膜中において均一かつ徹底的な水素出しを行なうことができる。このことにより珪素半導体膜の結晶性の面内分布と結晶粒径サイズの均一性が改善される。そしてこの結晶性を有する珪素膜を用いることにより、大面積基板上に特性のそろった薄膜トランジスタを形成することが可能になる。

30 【0010】結晶核を形成するには、結晶化を助長する触媒元素を非晶質珪素膜の一方の表面に導入し、非晶質珪素膜の結晶化温度以上の温度で加熱することによって行われる。この場合、触媒元素の導入により、非晶質珪素膜の結晶化温度は550度あるいはそれ以下に低下しているので、この結晶核を形成するための加熱処理の温度は500度、好ましくは550度以上で行なうことができる。

【0011】また水素出しを行うための加熱処理工程と、結晶核を形成するための加熱処理工程との順序はどうちらを先に行なってもよい。また水素出しを行うための加熱処理工程は、結晶核の導入前に行なってもよい。レーザー光としてはエキシマレーザーが一般に用いられているが、本発明の構成がレーザーの種類を何ら限定するものではなく、どのようなレーザーを用いてもよいことはいうまでもない。

【0012】レーザー光は、真空もしくは不活性雰囲気中で行なうことが望ましい。これは、水素出しの結果生じた非晶質珪素膜の不対結合手（ダングリングボンド）が活性な気体である空気中の酸素や水素や窒素と結合することを防ぐためである。

【0013】本発明は、非晶質珪素膜中に不対結合手を多量に形成させることによって結晶化を助長させることを特徴としている。これは本発明者らが、行なった実験において明らかになった以下の実験事実に基づくものである。

【0014】すなわち、非単結晶珪素膜の水素出しを徹底的に行なった非晶質珪素膜に対してKrFエキシマレーザー光（波長248nm）を照射した結果、結晶性が著しく良くなつたという実験結果に基づくものである。

【0015】非晶質珪素膜には一般的に水素が多量に含まれており、この水素が不対結合手（ダングリングボンド）を中和している。しかしながら、本発明者らは上記の実験事実から溶融状態における非晶質からの結晶化においては、不対結合手の存在が極めて重要であるという認識に立ち、非晶質状態において不対結合手を意図的に形成させることにより、溶融状態における瞬間的な結晶化を助長させる方法を見出したものである。

【0016】また、この際において珪素半導体膜表面を空気に曝すことによって膜表面に酸化膜等が出来てしまうと、せっかく形成した不対結合手が中和されてしまうので前述のように真空または不活性雰囲気中においてレーザー照射による結晶化を行なうことは大変重要である。

【0017】非晶質珪素半導体の結晶化温度以下の温度というのは、加熱処理によって非晶質珪素半導体が結晶化を起こし始める温度のことである。

【0018】結晶化温度以下の温度でレーザー光の照射による結晶化前の加熱アーナーを行なうのは、一度結晶化を起こした珪素膜に対してレーザー光を照射しても結晶性の改善が殆ど見られず、非晶質の状態でレーザー光を照射して結晶化した膜に比べると結晶性が著しく低いという実験結果に基づくものである。

【0019】従って、非晶質珪素半導体膜中からの水素出しをその非晶質半導体膜の結晶化温度以下の温度で行なうことは極めて重要である。しかしながら、本発明の構成においては非晶質珪素半導体膜中からの水素出しを徹底的に行い膜中における不対結合手ができるだけ多く生成させることが極めて重要でもあるので、結晶化を起こさない程度のなるべく高い温度で水素出しのための加熱処理を行う必要がある。

【0020】加熱による水素出しは、水素出しが均一にかつ徹底的にできることが大きな特徴である。その結果、粒径サイズが大きく、しかも粒径サイズのそろった多結晶珪素半導体膜を得ることができる。

【0021】以上においてはレーザー光の照射による結晶化について主に説明したが、レーザー光の代わりに強光の照射による方法を採用してもよい。特に赤外光の照射によるラピッド・サーマル・アーナー(RTA)を用いて結晶化を行うことは有用である。赤外光はガラス基板には吸収されにくく、珪素膜には吸収され易いので、

珪素膜を選択的に加熱することができる。

【0022】また本発明は、非晶質珪素膜の一方の表面に結晶化を助長する触媒元素を導入し、かかる後に加熱処理を行ない前記触媒元素の作用で結晶核を前記非晶質珪素膜の一方の表面およびその近傍に形成し、かかる後に結晶核が形成された面側（前記非晶質珪素膜の一方の表面側）からレーザー光を照射し、前記結晶核から結晶成長を行なうことを特徴とする。またこの際、触媒元素の導入前、または触媒元素の導入後で結晶核の形成前、

10 または結晶核の形成後に非晶質珪素膜からの脱水素化を促すための加熱処理を行うことを特徴とする。

【0023】結晶化を行うためのレーザー光の照射は、非晶質珪素膜の結晶核が形成された面側から行なうことが重要である。これは、非晶質珪素膜の結晶核が形成された面側からレーザー光を照射した場合において得られた結晶性珪素膜の膜質と、非晶質珪素膜の結晶核が形成された面とは反対側の面側からレーザー光を照射した場合において得られた結晶性珪素膜の膜質とを比較することによって見出された結果による。

20 【0024】レーザー光の照射方向を限定するのは以下の理由による。レーザー結晶化の際の特性のばらつきについて、検討の結果、レーザー照射部内での温度分布に起因する結晶性の相違及び核発生が偶発的であることの2点が主たる原因であるとの認識に到った。この理由について更に詳細に説明すると、レーザー光の強度分布は一般的にガウス分布を持っており、この分布に伴い非晶質珪素膜の温度も分布を有する。その結果、溶融あるいは一部溶融を経由する結晶化過程において、温度の低いところあるいは熱の拡散の高いところから非晶質珪素膜の融点以下となり結晶化が発生する筈であるが、この部分に必ずしも結晶核が存在するとは限らず、過冷却液体が結晶核と触れたところで爆発的に結晶化が起こることが予想される。また、その結晶核自身も酸化珪素との界面の凹凸等であるため均一な結晶化が困難であると予想されるのである。

30 【0025】この現象を回避するためには、溶融部分が最初に融点以下の温度に下がる部分と、結晶核が存在する部分が一致していることが望ましい。その為に発明者はレーザー結晶化の前に予め制御された結晶核を導入し、その後レーザー結晶化を施すことを試みた。その結果、結晶核として非晶質珪素よりもレーザー光の透過率が高く、熱伝導率の高い材料を用いた場合、即ち非晶質珪素よりも早く珪素の融点以下に低下する材料を用いた場合には、そこから結晶成長が始まり、良好な結晶性珪素薄膜を得ることが可能であることを見出した。この様な材料としては多くの結晶性材料をその候補として挙げることができるが、その中でも特にエピタキシャル成長可能な材料として、結晶性珪素の微小な結晶粒、あるいは非晶質珪素にニッケル触媒を添加後加熱して得られる50 ニッケルシリサイド等が特に望ましい。

【0026】そして結晶核を導入する場所であるが、非晶質珪素膜の全体に均一に導入するのではなく、基板に対して上側の界面あるいは下地との界面近傍に導入し、且つレーザー光の照射方向を結晶核が導入された界面側から照射することにより最も特性の良い結晶性珪素膜が得られることが判明した。界面に結晶核を導入することは、結晶成長が膜厚方向に十分に可能であることによると考えられ、一つの結晶粒を大きくする効果があるものと考えられる。またレーザーの照射方向については、結晶核を通してその界面を特に加熱する効果、あるいは膜厚方向での温度勾配の効果等に起因することが考えられるが、これについては完全には機構は解明できていない。

【0027】非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素としては、好ましくはNi、Pt、Cu、Ag、Au、In、Sn、Pb、P、As、Sbから選ばれた一種または複数種類の元素を利用することができます。また、VI族元素、IIIB、IVB、Vb元素から選ばれた一種または複数種類の元素を利用することもできる。

【0028】結晶化を助長する触媒元素の導入方法としては、触媒元素を含む溶液を非晶質珪素膜表面に塗布することによる方法が有用である。

【0029】特に本発明においては、非晶質珪素膜の表面に接して触媒元素が導入されることが重要である。このことは、触媒元素の量を制御する上で極めて重要である。

【0030】触媒元素が導入されるのは、非晶質珪素膜の上面であっても下面であってもよい。非晶質珪素膜の上面に触媒元素を導入するのであれば、非晶質珪素膜を形成した後に、触媒元素を含有した溶液を非晶質珪素膜上に塗布すればよいし、非晶質珪素膜の下面に触媒元素を導入するのであれば、非晶質珪素膜を形成する前に下地表面に触媒元素を含有した溶液を塗布し、下地表面に接して触媒元素を保持する状態とすればよい。

【0031】本発明の構成を採用することによって以下に示すような基本的な有意性を得ることができる。

(a) 溶液中における触媒元素濃度は、予め厳密に制御し結晶性をより高めかつその元素の量をより少なくすることが可能である。

(b) 溶液と非晶質珪素膜の表面とが接触していれば、触媒元素の非晶質珪素への導入量は、溶液中における触媒元素の濃度によって決まる。

(c) 非晶質珪素膜の表面に吸着する触媒元素が主に結晶化に寄与することとなるので、必要最小限度の濃度で触媒元素を導入できる。

(d) 高温プロセスを必要としないで、結晶性の良好な結晶性珪素膜を得ることができる。

【0032】非晶質珪素膜上に結晶化を助長する元素を含有させた溶液を塗布する方法としては、溶液として水溶液、有機溶媒溶液等を用いることができる。ここで含

有とは、化合物として含ませるという意味と、単に分散させることにより含ませるという意味との両方を含む。

【0033】触媒元素を含む溶媒としては、極性溶媒である水、アルコール、酸、アンモニアから選ばれたものを用いることができる。

【0034】触媒としてニッケルを用い、このニッケルを極性溶媒に含ませる場合、ニッケルはニッケル化合物として導入される。このニッケル化合物としては、代表的には臭化ニッケル、酢酸ニッケル、蔥酸ニッケル、炭酸ニッケル、塩化ニッケル、沃化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、蟻酸ニッケル、ニッケルアセチルアセトネート、4-シクロヘキシル酪酸ニッケル、酸化ニッケル、水酸化ニッケルから選ばれたものが用いられる。

【0035】また触媒元素を含む溶媒として、無極性溶媒であるベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルム、エーテルから選ばれたものを用いることができる。

【0036】この場合はニッケルはニッケル化合物として導入される。このニッケル化合物としては代表的には、ニッケルアセチルアセトネート、2-エチルヘキサン酸ニッケルから選ばれたものを用いることができる。

【0037】また触媒元素を含有させた溶液に界面活性剤を添加することも有用である。これは、被塗布面に対する密着性を高め吸着性を制御するためである。この界面活性剤は予め被塗布面上に塗布するのもよい。

【0038】触媒元素としてニッケル単体を用いる場合には、酸に溶かして溶液とする必要がある。

【0039】以上述べたのは、触媒元素であるニッケルが完全に溶解した溶液を用いる例であるが、ニッケルが完全に溶解していないとも、ニッケル単体あるいはニッケルの化合物からなる粉末が分散媒中に均一に分散したエマルジョンの如き材料を用いてもよい。または酸化膜形成用の溶液を用いるのもよい。このような溶液としては、東京応化工業株式会社のOCD(Ohka Diffusion Source)を用いることができる。このOCD溶液を用いれば、被形成面上に塗布し、200度程度でペークすることで、簡単に酸化珪素膜を形成できる。また不純物を添加することも自由であるので、本発明に利用することができる。

【0040】なおこれらのこととは、触媒元素としてニッケル以外の材料を用いた場合であっても同様である。

【0041】結晶化を助長する触媒元素としてニッケルを用い、このニッケルを含有させる溶液溶媒として水の如き極性溶媒を用いた場合において、非晶質珪素膜にこれら溶液を直接塗布すると、溶液が弾かれてしまうことがある。この場合は、100Å以下の薄い酸化膜をまず形成し、その上に触媒元素を含有させた溶液を塗布することで、均一に溶液を塗布することができる。また、界面活性剤の如き材料を溶液中に添加する方法により濡れ

を改善する方法も有効である。

【0042】また、溶液として2-エチルヘキサン酸ニッケルのトルエン溶液の如き無極性溶媒を用いることで、非晶質珪素膜表面に直接塗布することができる。この場合にはレジスト塗布の際に使用されている密着剤の如き材料を予め塗布することは有効である。しかし塗布量が多過ぎる場合には逆に非晶質珪素中への触媒元素の添加を妨害してしまうために注意が必要である。

【0043】溶液に含ませる触媒元素の量は、その溶液の種類にも依存するが、概略の傾向としてはニッケル量として溶液に対して200 ppm~1 ppm、好ましくは50 ppm~1 ppm(重量換算)とすることが望ましい。これは、結晶化終了後における膜中のニッケル濃度に鑑みて決められる値である。

【0044】触媒元素を添加した非晶質珪素膜を加熱処理を行って結晶核を形成した後に、レーザー光の照射を行なうことによって、非晶質珪素膜全面を均一に結晶性珪素膜へと結晶化させることができる。このレーザーによる結晶化工程においては、非常に特異的な現象が観測されている。結晶核を導入しない場合に全面結晶化を行うのに必要なレーザーパワーに比較してかなり小さなレーザーパワーで同程度の結晶化が可能なのである。一般的には、微結晶化した非晶質膜を結晶化するためには、結晶成分を含んでいない膜を結晶化させるよりも高いレーザーパワーが必要(透過率が異なる為に吸収されるレーザーパワーが小さい為)とされているのに対し、それとは逆の傾向であり、このことは今回の発明の大きなメリットの一つでもある。

【0045】触媒元素の導入量を調節することにより、結晶核の密度を制御することができる。結晶核が形成された状態は、全体として見れば結晶性を有する成分と非晶質の成分とが混在する状態ということもできる。ここでレーザー光を照射することによって、この結晶性を有する成分に存在する結晶核から結晶成長を行なわすことができ、結晶性の高い珪素膜を得ることができる。即ち、小さな結晶粒を大きな結晶粒へと成長させることができる。そのため、結晶成長距離、それに付随する結晶粒の大きさ、また結晶粒の数等も、初期に導入する触媒元素の量及びレーザーパワーを適宜設定することにより制御可能である。

【0046】またレーザー光の照射の代わりに、強光特に赤外光を照射する方法を採用してもよい。赤外光はガラスには吸収されにくく、珪素薄膜に吸収されやすいので、ガラス基板上に形成された珪素薄膜を選択的に加熱することができ有用である。この赤外光を用いる方法は、ラピッド・サーマル・アニール(RTA)またはラピッド・サーマル・プロセス(RTP)と呼ばれる。

【0047】また、触媒元素の導入方法は、水溶液やアルコール等の溶液を用いることに限定されるものではなく、触媒元素を含んだ物質を広く用いることができる。

例えば、触媒元素を含んだ金属化合物や酸化物を用いることができる。

【0048】

【作用】触媒元素の作用により非晶質珪素膜の一方の面およびその近傍に結晶核を形成し、さらにこの非晶質珪素膜中に人為的に多量の不対結合手を形成し、しかる後に結晶核が形成された面側からレーザー光または強光の照射を行うことによって前記結晶核から結晶成長を行なうことができ、良好な結晶性を有する結晶性珪素膜を得ることができる。

【0049】また不対結合手が人為的に多量に形成された非晶質珪素膜に触媒元素の作用により結晶核を形成し、しかる後にレーザー光または強光を照射することにより、前記結晶核からの結晶成長を行なうことができ、良好な結晶性珪素膜を得ることができる。

【0050】

【実施例】

【実施例1】本実施例は、非晶質珪素膜をレーザー光の照射によって結晶化させる際における水素出しのための加熱処理の効果を実験結果に基づいて示すものである。

【0051】まず、下地保護膜である酸化珪素膜を1000 Åの厚さに成膜したガラス基板(コーニング7059)上にプラズマCVD法によって非晶質珪素膜(a-Si膜)を1000 Åの厚さに以下の条件で成膜した。

R F 電力 50 W

反応圧力 0.05 torr

反応ガス流量 H<sub>2</sub> = 45 sccm

S i H<sub>4</sub> = 5 sccm

基板温度 300 度

【0052】上記の試料を2種類製作した。1種類は加熱処理なし、他の1種類は不活性気体である窒素雰囲気中において500度の温度で1時間加熱処理した。この加熱処理は、非晶質珪素膜中から水素出しを行い、膜中に不対結合手を人為的に形成するためのものである。そして両者に対して真空中において波長248 nmのKrFエキシマレーザーを照射し結晶化を行なった。この工程は、レーザー光のエネルギー密度を変化させてワンショットだけ行なった。また、基板は加熱せずにレーザー光の照射を行なった。

【0053】上記のごとくして作製した2種類の試料の結晶性を調べるためにラマンスペクトルを測定した。図1においてAで示される曲線は、レーザー光の照射前に500度の温度で1時間加熱処理した試料のラマンスペクトルのピークの波数(c m<sup>-1</sup>)と照射したレーザー光のエネルギー密度(mJ/c m<sup>2</sup>)との関係を示したグラフである。またBで示される曲線は、レーザー光の照射前に加熱処理を行なわなかった試料のラマンスペクトルのピークと波数(c m<sup>-1</sup>)と照射したレーザー光のエネルギー密度(mJ/c m<sup>2</sup>)との関係を示したグラフである。

【0054】図1の曲線Aを見ると、レーザー光の照射前に加熱処理を行うことによって、低いレーザーのエネルギー密度においても単結晶珪素のピークである $521\text{ cm}^{-1}$ に近い値を得られることが分かる。一般に非晶質珪素膜を結晶化させた膜のラマンスペクトルのピークが単結晶珪素のラマンスペクトルのピークである $521\text{ cm}^{-1}$ に近い程、この膜の結晶粒径の大きさは大きく、またその結晶性が良好なことが知られている。このことから水素出しのための加熱処理を行なうことにより結晶粒径が大きくより結晶性の高い珪素膜が得られることが結論される。

【0055】また、曲線Bより水素出しのための加熱処理を行なわない場合、レーザー光のエネルギー密度に結晶性が大きく依存してしまうことが分かる。またエネルギー密度の大きなレーザー光を照射しないと良好な結晶性が得られないことが分かる。

【0056】一般にエキシマレーザーのエネルギー密度は変動しやすく、安定性に欠けることが欠点とされている。しかし、曲線Aのような関係が得られる場合は、レーザー光の強度に対する結晶性の依存性が少ないので、このエキシマレーザーの不安定性の影響をあまり受けないで均一な結晶性を有した結晶性珪素膜を得ることができる。

【0057】しかし、曲線Bの場合、即ち水素出しのための加熱処理を行なわない場合にはレーザー光のエネルギー密度の変動によって結晶性が不均一になってしまふことになる。

【0058】実際の作製工程においては、いかに均一な特性を持ったデバイスを作製するかが大きな問題である。従って曲線Aに示されるようにレーザー光のエネルギー密度に依存せずに安定かつ良好な結晶性を示す結晶性珪素膜が得られることは有用である。

【0059】また、図1を見ると水素出しのための加熱処理をした試料は曲線Aに示されているように低いエネルギー密度のレーザー光で結晶化が起こっていることが結論される。このことより水素出しのための加熱処理を行なうことにより結晶化が発生するための最低エネルギー密度（閾値エネルギー密度）を低くできることが結論される。

【0060】このことより、非晶質珪素膜中に対する水素出しを徹底的に行い、ダンギングボンドを多量に形成されることによって結晶化のための閾値エネルギー密度を低くできるという結論を得ることができる。

【0061】〔実施例2〕本実施例では、結晶化を助長する触媒元素を水溶液に含有させて、非晶質珪素膜上に塗布し、結晶化を助長する触媒元素を導入する工程と、結晶核形成のための加熱処理工程と、水素出しのための加熱処理工程と、レーザー光の照射による結晶化の工程と、について説明する。

【0062】図2を用いて、触媒元素（ここではニッケ

ルを用いる）を導入するところまでを説明する。本実施例においては、基板11としてコーニング7059ガラスを用いる。またその大きさは $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ とする。

【0063】まず、非晶質珪素膜12をプラズマCVD法やLPCVD法によって $100\text{~}1500\text{ \AA}$ の厚さに形成する。ここでは、プラズマCVD法によって非晶質珪素膜12を $1000\text{ \AA}$ の厚さに成膜する。（図1(A)）

10 【0064】そして、汚れ及び自然酸化膜を取り除くためにフッ酸処理を行い、その後酸化膜13を $10\text{~}50\text{ \AA}$ に成膜する。汚れが無視できる場合には、酸化膜13の代わりに自然酸化膜をそのまま用いれば良い。

【0065】なお、この酸化膜13は極薄のため正確な膜厚は不明であるが、 $20\text{ \AA}$ 程度であると考えられる。ここでは酸素雰囲気中でのUV光の照射により酸化膜13を成膜する。成膜条件は、酸素雰囲気中においてUVを5分間照射することによって行なう。この酸化膜13の成膜方法としては、熱酸化法を用いるのでもよい。また過酸化水素による処理によるものでもよい。

【0066】この酸化膜13は、後のニッケルを含んだ酢酸塩溶液を塗布する工程で、非晶質珪素膜の表面全体に酢酸塩溶液を行き渡らせるため、即ち濡れ性の改善の為のものである。例えば、非晶質珪素膜の表面に直接酢酸塩溶液を塗布した場合、非晶質珪素が酢酸塩溶液を弾いてしまうので、非晶質珪素膜の表面全体にニッケルを導入することができない。即ち、均一な結晶化を行うことができない。

【0067】つぎに、酢酸塩溶液中にニッケルを添加した酢酸塩溶液を作る。ニッケルの濃度は $25\text{ ppm}$ とする。そしてこの酢酸塩溶液を非晶質珪素膜12上の酸化膜13の表面に $2\text{ ml}$ 滴下し、この状態を5分間保持する。そしてスピナー15を用いてスピンドライ（ $2000\text{ rpm}$ 、60秒）を行う。（図1(C)、(D)）

【0068】酢酸溶液におけるニッケルの濃度は、 $1\text{ ppm}$ 以上好ましくは $10\text{ ppm}$ 以上であれば実用になる。また、溶液として2-エチルヘキサン酸ニッケルのトルエン溶液の如き無極性溶媒を用いる場合、酸化膜13は不要であり、直接非晶質珪素膜上に触媒元素を導入することができる。

【0069】このニッケル溶液の塗布工程を、1回～複数回行なうことにより、スピンドライ後の非晶質珪素膜12の表面に数 $\text{\AA}$ ～数百 $\text{\AA}$ の平均の膜厚を有するニッケルを含む層14を形成することができる。この場合、この層14中のニッケルがその後の加熱工程において、非晶質珪素膜に拡散し、結晶化を助長する触媒として作用する。なおこの層は、完全な膜になっているとは限らない。

【0070】上記溶液の塗布の後、1分間その状態を保持させる。この保持させる時間によっても、最終的に珪

素膜 1 2 中に含まれるニッケルの濃度を制御することができる。またニッケルの濃度の制御は、溶液中のニッケル濃度によって行なうことができる。

【0071】そして、加熱炉において、窒素雰囲気中ににおいて 550 度、1 時間の加熱処理を行う。この結果、基板 1 1 上に形成された一部結晶性を有する珪素薄膜 1 2 を得ることができる。即ち、この工程で結晶核を導入することができる。また同時にこの工程において珪素薄膜 1 2 中に不対結合手が形成される。この状態を模式的に示した図を図 3 (A) に示す。図 3 (A) には、ガラス基板 1 1 上に形成された非晶質珪素膜 1 2 の表面にニッケルの導入によって形成された結晶核 2 1 が形成されている状態が示されている。また図 3 (A) に対応する珪素薄膜の断面写真を図 4 に示す。図 4 に示されているのは、ガラス基板上に形成された非晶質珪素膜の表面にニッケルの導入によって結晶核が形成され、その結晶核がやや成長した状態を示している。図 4 においてこのやや成長した結晶成分は黒い四角で示されている。なおガラス基板表面には酸化珪素膜が形成されているが、図 4 に示す写真においてはガラス基板と区別ができない。

【0072】上記の加熱処理は 500 度以上の温度で行なうことができるが、温度が低いと加熱時間を長くしなければならず、生産効率が低下する。また、550 度以上とすると基板として用いるガラス基板の耐熱性の問題が表面化してしまう。

【0073】本実施例においては、非晶質珪素膜上に触媒元素を導入する方法を示したが、非晶質珪素膜下に触媒元素を導入する方法を採用してもよい。この場合は、非晶質珪素膜の成膜前に触媒元素を含有した溶液を用いて、下地膜上に触媒元素を導入すればよい。

【0074】結晶核の形成の後、さらに 400 度、3 時間の加熱処理を窒素雰囲気中で行い、水素出しを徹底的に行なう。この工程において、膜中に不対結合手が多量に形成される。こうして結晶核が導入され、しかも不対結合手が形成された一部結晶性を有する珪素膜 1 2 を得る。次に、KrF エキシマレーザ（波長 248 nm、パルス幅 30 nsec）を窒素雰囲気中において 200 ~ 350 mJ/cm<sup>2</sup> のパワー密度で数ショット照射し、珪素膜 1 2 を完全に結晶化せしめる。この工程は、強光、特に赤外光の照射によってもよい。この工程において、レーザー光の照射を触媒元素が導入され結晶核が形成された珪素膜 1 2 の上面側から行なうことは重要である。

【0075】図 3 (B) には、レーザー光 2 0 が照射されることによって、2 1 で示される結晶核から 2 2 で示されるように結晶成長が行われていく様子が模式的に示されている。結晶化は図 3 (A)、(B) の矢印で示されるように結晶核 2 1 を中心として成長していく。この結晶化が進行することによって、図 3 (C) の 2 3 で示されるような多結晶構造を得ることができる。

【0076】【実施例 2】本実施例は、ガラス基板上に

形成された非晶質珪素膜の表面に触媒元素の導入を行い、さらに水素出しを行い、さらに結晶核の形成を行い、さらにレーザー光の照射によって結晶化を行なう例を示す。

【0077】本実施例の工程を図 5 に示す。まずガラス基板 5 1 上に下地膜として酸化珪素膜 5 2 を 1000 Å の厚さに成膜する。そして非晶質珪素膜 5 3 をプラズマ CVD 法または減圧熱 CVD 法により 1000 Å の厚さに成膜する。次に実施例 2 に示したように触媒元素としてニッケルを溶液を用いて導入する。ニッケルの濃度等の条件は実施例 2 と同様とする。この工程において、ニッケルは非晶質珪素膜 5 3 の表面に接して保持される状態となる。（図 5 (A)）

【0078】次に 400 度、2 時間の加熱処理を行い、非晶質珪素膜に対して水素出しを行なう。この工程によって、非晶質珪素膜中に不対結合手が多量に形成される。（図 5 (B)）

【0079】水素出しのための工程は、350 度 ~ 50 度の温度で行なうことが好ましい。触媒元素が導入されていない場合、500 度 ~ 550 度程度の温度で水素出しを行なうことは効果的であるが、触媒元素が導入されている場合、非晶質珪素膜の結晶化温度が 550 度以下になっているので、500 度以下の温度で水素出しを行なう必要がある。

【0080】次に結晶核 5 4 の形成のための加熱処理を行なう。この結晶核 5 4 の形成のための加熱処理は、550 度、1 時間の条件で不活性雰囲気中で行なう。（図 5 (C)）

【0081】この結晶核の形成工程は、結晶化温度以上の温度で行なう必要がある。ただし完全に結晶化を進行させずに結晶核が形成される程度に行なうことが重要である。

【0082】次に KrF エキシマレーザ光 5 5 を照射することによって、結晶核からの結晶成長を行なわす。このレーザー光の照射は、非晶質珪素膜の結晶核が形成された面側から行なうことが重要である。この工程において、結晶核から結晶成長が行なわれ、結晶性珪素膜 5 6 を得ることができる。（図 5 (D)）

【0083】【実施例 3】本実施例は、触媒元素の導入を行なった後に結晶核形成のための加熱処理を行い、さらに水素出しのための加熱処理を行い、さらにレーザー光の照射による結晶化を行なう例である。図 6 に本実施例の作製工程を示す。図 6 に示す符号は、図 5 に示すものと同一である。

【0084】まずガラス基板 5 1 上に下地膜として酸化珪素膜 5 2 を 1000 Å の厚さに成膜する。そして非晶質珪素膜をプラズマ CVD 法または減圧熱 CVD 法により 1000 Å の厚さに成膜する。次に実施例 2 に示したように触媒元素としてニッケルを溶液を用いて導入する。この工程において、ニッケルは非晶質珪素膜 5 3 の

表面に接して保持される状態となる。(図6(A))

【0085】次に結晶核形成のための加熱処理を行なう。この結晶核54の形成のための加熱処理は、550度、1時間の条件で窒素雰囲気中で行なう。(図6(B))

【0086】次に400度、2時間の加熱処理を行い、非晶質珪素膜に対して水素出しを行なう。この工程によって、非晶質珪素膜中に不対結合手が多量に形成される。(図6(C))

【0087】次にKrFエキシマレーザー光55を照射することによって、結晶核からの結晶成長を行なわす。このレーザー光の照射は、非晶質珪素膜の結晶核が形成された面側から行なうことが重要である。この工程において、結晶核から結晶成長が行なわれ、結晶性珪素膜56を得ることができる。(図6(D))

【0088】〔実施例4〕本実施例は、非晶質珪素膜の下側の面(基板側に接する面)に触媒元素を導入し、かかる後に水素出しのための加熱処理を行い、さらに結晶核の形成を行い、最後にレーザー光を基板側より照射することによって結晶化を行なう例である。

【0089】図7に本実施例の作製工程を示す。まずガラス基板上に下地膜72として酸化珪素膜をスパッタ法によって成膜する。酸化珪素膜の膜厚は500Å～3000Å、例えば1500Åとする。次に実施例2に示したように溶液を用いて触媒元素としてニッケルを下地膜72の表面に導入する。この工程によって、下地膜の表面に触媒元素が接して設けられた状態が実現される。

【0090】次に非晶質珪素膜73をプラズマCVD法または減圧熱CVD法によって1000Åの厚さに成膜する。次に水素出しのための加熱処理を行ない、膜中の水素を離脱させ、不対結合手を多量に形成させる。この水素出しのための加熱処理は、窒素雰囲気中において、350度～500度、例えば450度、2時間の条件で行なう。(図7(B))

【0091】次に結晶核形成のための加熱処理を行なう。この工程は、触媒元素が導入された非晶質珪素膜の結晶化温度である500度以上の温度で行なう。ここでは550度、1時間の加熱処理を窒素雰囲気中で行なう。この工程で、下地膜72と非晶質珪素膜との界面およびその近傍に結晶核74が形成される。(図7(C))

【0092】次にガラス基板71側からレーザー光を照射し、非晶質珪素膜75の結晶化を行なう。この工程において、レーザー光のエネルギーによって結晶核74が結晶成長し、結晶性珪素膜75を得ることができる。(図7(D))

【0093】ここで用いるレーザー光は、ガラス基板を透過することが必要である。従って400nm以上の波長を有するレーザー光を用いることが必要である。例えば、波長538nmのXeOエキシマレーザーや波長5

58nmのHgClエキシマレーザーを用いることができる。

【0094】〔実施例5〕本実施例は、非晶質珪素膜が形成される下地膜の表面に触媒元素を導入し、かかる後に非晶質珪素膜を形成し、さらに加熱処理により下地膜と非晶質珪素膜との界面およびその近傍に結晶核を形成し、さらに加熱処理により非晶質珪素膜の水素出しを行い非晶質珪素膜中に不対結合手を多量に形成し、最後に結晶核が形成された面側からレーザー光を照射することにより、非晶質珪素膜を形成するものである。

【0095】図8に本実施例の作製工程を示す。図8に示す符号は図7に示すものと同じである。まず、ガラス基板71上に下地膜72として酸化珪素膜をスパッタ法によって1000Åの厚さに成膜する。次に実施例2に示した方法によって触媒元素であるニッケルを溶液を用いて下地膜72の表面に塗布する。(図8(A))

【0096】次に非晶質珪素膜73をプラズマCVD法や減圧熱CVD法によって1000Åの厚さに形成する。そして結晶核を形成するための加熱処理を窒素雰囲気中において550度、1時間の条件で行なう。この工程で下地膜72と非晶質珪素膜73との界面およびその近傍において結晶核74が形成される。(図8(B))

【0097】次に水素出しのための加熱処理を行う。この工程は、窒素雰囲気中において450度、2時間の条件で行なう。この工程で、非晶質珪素膜73中からの水素出しが徹底的に行なわれて、膜中に不対結合手が多量に形成される。(図8(C))

【0098】次に基板71側からレーザー光76を照射し、結晶核74を成長させ、結晶性珪素膜75を得る。(図8(D))

【0099】この場合、基板71側からレーザー光を照射することは重要である。この工程において、レーザー光76を非晶質珪素膜表面側、即ち結晶核が形成されていない面側から行なうと、単にレーザー光の照射のみによって形成される結晶性珪素膜と同様の効果しか得られない。

【0100】〔実施例6〕本実施例は、ガラス基板上に下地膜を介して非晶質珪素膜を成膜し、かかる後に水素出しのための加熱処理工程を施し、かかる後に非晶質珪素膜の表面に結晶化を助長する触媒元素を導入し、かかる後に結晶を形成するための加熱処理を行ない、最後に結晶核が形成された面側(露呈した非晶質珪素膜表面側)からレーザー光を照射し、結晶核から結晶成長を行なうものである。

【0101】図9に本実施例の作製工程を示す。まず、ガラス基板91上に下地膜92を形成し、さらに非晶質珪素膜93をプラズマCVD法または減圧熱CVD法によって1000Åの厚さに成膜する。次に水素出しのための加熱処理工程を行なう。水素出しの工程は、窒素雰囲気中において、400度、2時間の条件で行なう。

(図9 (A))

【0102】次に実施例2に示した方法により触媒元素であるニッケルを非晶質珪素膜93の表面に導入する。なお、条件等は実施2と同様とする。(図9 (B))

【0103】次に結晶核を形成するための加熱処理を行なう。この工程は、窒素雰囲気中において550度、1時間の条件で行なう。この工程で結晶核94が非晶質珪素膜93の表面およびその近傍に形成される。(図9 (C))

【0104】次に図9 (D)に示されるように結晶核94が形成された面側からKrFエキシマレーザー光を照射し、結晶性珪素膜96を得る。

【0105】〔実施例7〕本実施例は、実施例1～実施例6において説明した方法を用いて作製されたガラス基板上の結晶性珪素膜を用いて薄膜トランジスタ(一般にTFTと称される)を作製するものである。本実施例で示す薄膜トランジスタは、液晶表示装置の画素や周辺回路、その他集積回路に利用することができる。本実施例で利用される薄膜状の結晶性珪素半導体の作製方法は、実施例1～実施例6において示した何れの結晶性珪素膜であってもよい。

【0106】図10に薄膜トランジスタの作製工程を示す。図10 (A)には、ガラス基板101上に下地膜となる酸化珪素膜102と結晶化された結晶性珪素膜103が設けられた状態が示されている。酸化珪素膜102の厚さは1500Åであり、結晶性珪素膜の厚さは1000Åである。

【0107】図10 (A)の状態において、結晶性珪素膜103バターニングし、薄膜トランジスタの活性層を構成する島状半導体層104を形成する。(図10 (B))

【0108】活性層とは、ソース領域、チャネル形成領域、ドレイン領域が形成される層のことをいう。

【0109】次にゲート絶縁膜を構成する酸化珪素膜105を1000Åの厚さにスパッタ法によって形成する。そしてゲート電極を形成するN型の結晶性珪素膜を5000Åの厚さに減圧熱CVDで形成する。ゲート電極としては、アルミニウムや金属、または半導体とそれらの多層膜を用いるのでもよい。

【0110】N型の結晶性珪素膜をバターニングして、ゲート電極106を形成する。(図10 (C))

【0111】次にイオン注入法(またはプラズマドーピング法)によって図10 (D)に示すようにリンイオンのドーピングを行なう。このドーピングはゲート電極106をマスクとして行なわれる。そして、107と109の領域がN型化される。こうして自己整合的にソース/ドレイン領域107とドレイン/ソース領域109とチャネル形成領域108とが形成される。

【0112】次にレーザー光または強光を照射することにより、ソース/ドレイン領域107とドレイン/ソース

領域109との活性化を行う。強光として、赤外光を用いてRTA(ラピッド・サーマル・アニール)を行なうことは有効である。この場合、珪素膜を選択的に加熱することができるので、ガラス基板101にダメージを与えることなく効果的な活性化を行なうことができる。

【0113】次に層間絶縁膜110を酸化珪素やポリイミドでもって形成する。そして電極用の穴開けパターニングを行ない、アルミやその他金属でもってソース/ドレイン電極111とドレイン/ソース電極112を形成する。また同時にゲート配線(図示せず)を形成する。こうして結晶性珪素膜を用いた薄膜トランジスタが形成される。

【0114】〔実施例8〕本実施例は、非晶質珪素膜の少なくとも一方の面に窒化膜を形成し、該窒化膜と非晶質珪素膜との界面およびその近傍に結晶化を助長する触媒元素を用いて結晶核を形成させ、さらにこの結晶核が形成された面側からレーザー光を照射することによって、結晶性珪素膜を得るものである。

【0115】窒化膜を形成するのは、窒化膜を形成することによって、非晶質珪素膜との界面の荒れを少なくし、その平坦性を高めるためである。この平坦性を有している界面に結晶核を形成することによって、結晶核を均一に形成することができる。そして、後のレーザー光の照射による結晶化工程において均一な結晶成長を行なうことができる。また窒化珪素(Si<sub>x</sub>N<sub>y</sub>)膜は反射防止膜として機能するので、非晶質珪素膜表面に窒化膜を形成した場合において、その面側からレーザー光を照射することで、レーザーパワーを有効に利用できる構成とすることができる。

【0116】以下図11を用いて本実施例の作製工程を説明する。まず、ガラス基板121の表面に下地膜122として酸化珪素膜を1000Åの厚さで形成する。この下地膜122としては、窒化珪素膜や窒化アルミニウムを用いてもよい。

【0117】次に非晶質珪素膜123をプラズマCVD法または減圧熱CVD法によって、1000Åの厚さに形成する。そして実施例2に示した方法により、結晶化を助長する触媒元素としてニッケルを非晶質珪素膜123の表面に導入する。(図11 (A))

【0118】次に図11 (B)に示すようにプラズマ窒化法によって窒化膜124を形成する。プラズマ窒化法は、アンモニアの減圧雰囲気中において、高周波放電によってプラズマを生じさせ、窒化膜を形成する方法である。窒化膜の厚さは50Å～500Å、例えば200Åとすればよい。プラズマ窒化法の他にアンモニアの減圧雰囲気下において熱エネルギーを加える方法を用いてよい。

【0119】次に図11 (C)に示すように結晶核形成のための加熱処理を行なう。この工程は、窒素雰囲気中において550度、1時間の条件で行なう。この工程に

おいて、結晶核 120 が形成される。

【0120】次に図 11 (D) に示すように、水素出しのための加熱処理を行なう。この工程は、窒素雰囲気中において 400 度、2 時間の条件で行なう。この工程において、非晶質珪素膜 123 中からの脱水素化が促進され、非晶質珪素膜 123 中に不対結合手が多量に形成される。

【0121】次に図 11 (E) に示すように、レーザー光 (KrF エキシマレーザー) 125 を照射し、結晶核 120 から結晶成長を行なわせる。こうして結晶性珪素膜 126 が得られる。

【0122】〔実施例 9〕本実施例は、図 12 に示すように、まず非晶質珪素膜の表面に触媒元素を導入し、しかる後にこの非晶質珪素膜の表面に窒化膜を形成し、さらに水素出しのための加熱処理を行ない、さらに結晶核形成のための加熱処理を行ない、最後に結晶核が形成された面側からレーザー光を照射し、非晶質珪素膜の結晶化を行なうものである。

【0123】図 12 に本実施例の作製工程を示す。まず、ガラス基板上に下地膜 122 をスパッタ法により 1000 Å の厚さに成膜する。次に非晶質珪素膜 123 をプラズマ CVD 法または減圧熱 CVD 法により、1000 Å の厚さに形成する。そして実施例 2 に示した方法により触媒元素であるニッケルを非晶質珪素膜 123 の表面に導入する。

【0124】次にプラズマ窒化法により、窒化膜 124 を 200 Å 程度の厚さに成膜する。(図 12 (B))

【0125】次に図 12 (C) に示すように水素出しのための加熱処理を行なう。この工程は、窒素雰囲気中において 400 度、2 時間の条件で行なう。

【0126】次に図 12 (D) に示すように結晶核形成のための加熱処理を行なう。この工程は、窒素雰囲気中において 550 度、1 時間の条件で行なう。この工程において、窒化膜 124 と非晶質珪素膜 123 との界面およびその近傍において結晶核 120 が形成される。

【0127】次に非晶質珪素膜の結晶核が形成された面側、即ち窒化膜 124 が形成された面側からレーザー光 (KrF エキシマ) 125 を照射することにより、結晶核 120 を結晶成長させ、結晶性珪素膜 126 を得る。

【0128】〔実施例 10〕本実施例は、図 13 に示すように、絶縁表面を有する基板上に形成された非晶質珪素膜に対してまず脱水素化のための加熱処理を行ない、次に非晶質珪素膜表面に触媒元素を導入し、次に触媒元素を導入した非晶質珪素膜表面に窒化膜を形成し、次に結晶核形成のための加熱処理を行ない、最後に結晶核が形成された面側からレーザー光を照射し、非晶質珪素膜を結晶化させるものである。

【0129】以下に図 13 を用いて本実施例の作製工程を説明する。まず、ガラス基板 121 上に下地膜 122 をスパッタ法により 1000 Å の厚さに成膜する。次に

非晶質珪素膜 123 をプラズマ CVD 法または減圧熱 CVD 法により、1000 Å の厚さに形成する。

【0130】次に水素出しのための加熱処理を行なう。この工程は、窒素雰囲気中において 400 度、2 時間の条件で行なう。この工程によって、非晶質珪素膜 123 中に水素出しが行われ、膜中に不対結合手が形成される。(図 13 (A))

【0131】そして実施例 2 に示した方法により触媒元素であるニッケルを非晶質珪素膜 123 の表面に導入する。(図 13 (B))

【0132】次にプラズマ窒化法により、窒化膜 124 を 200 Å 程度の厚さに成膜する。(図 13 (C))

【0133】次に図 12 (D) に示すように結晶核形成のための加熱処理を行なう。この工程は、窒素雰囲気中において 550 度、1 時間の条件で行なう。この工程において、窒化膜 124 と非晶質珪素膜 123 との界面およびその近傍において結晶核 120 が形成される。

【0134】次に非晶質珪素膜の結晶核が形成された面側、即ち窒化膜 124 が形成された面側からレーザー光 (KrF エキシマ) 125 を照射することにより、結晶核 120 を結晶成長させ、結晶性珪素膜 126 を得る。

【0135】〔実施例 11〕本実施例は、透光性を有する基板上に窒化膜(一般的には窒化珪素膜が用いられる)を形成し、しかる後にこの窒化膜表面に結晶化を助長する触媒元素を導入し、しかる後に非晶質珪素膜を形成し、さらに結晶核を形成するための加熱処理を施し、さらに非晶質珪素膜中からの水素出しを行なうための加熱処理を行ない、最後に基板側からレーザー光を照射することによって、結晶核を成長させ結晶性珪素膜を得るものである。

【0136】図 14 に従って本実施例の作製工程を説明する。まず、ガラス基板上にプラズマ CVD 法により窒化膜(窒化珪素膜) 132 を 500 ~ 3000 Å 程度、例えば 2000 Å の厚さに成膜する。

【0137】次に実施例 2 に示したように、ニッケルを含有した溶液(ニッケルを含んだ酢酸塩溶液)を窒化膜 132 の表面に塗布し、窒化膜 132 の表面に触媒元素であるニッケルが接して設けられている状態とする。(図 14 (A))

【0138】次に非晶質珪素膜 133 をプラズマ CVD 法または減圧熱 CVD 法により、1000 Å の厚さに成膜する。そして図 14 (B) に示すように結晶核 130 の形成のための加熱処理を行なう。この工程は、窒素雰囲気中において、550 度、1 時間の条件で行なわれる。ここでいう結晶核とは、脱水素化または不対結合手が設けられた非晶質半導体中に少なくとも核の部分に単結晶性の結晶種を有する領域をいう。

【0139】次に、水素出しのための加熱処理を行ない、非晶質珪素膜 133 中に不対結合手を多量に形成する。この工程は、窒素雰囲気中において 400 度、2 時

間の条件で行なわれる。(図14(C))

【0140】次にガラス基板131側からレーザー光134を照射することによって、結晶核130を成長させ、結晶性珪素膜135を得る。この際、レーザー光134として、ガラス基板131を透過する波長のものを用いる必要がある。基板として石英基板を用いた場合には、紫外光領域のレーザー光、例えばKrfエキシマレーザー(波長248nm)を用いることができる。また、窒化珪素膜を透過する波長308nmのXeClエキシマレーザーを用いてもよい。また赤外光の照射によるRTAを用いるのでもよい。さらにまた上記レーザー光のと同等の強光を用いるのでもよい。

【0141】〔実施例12〕本実施例は、透光性を有する基板上に窒化膜(一般的には窒化珪素膜が用いられる)を形成し、しかる後にこの窒化膜表面に結晶化を助長する触媒元素を導入し、しかる後に非晶質珪素膜を形成し、さらに非晶質珪素膜中からの水素出しを行なうための加熱処理を行ない、さらに結晶核を形成するための加熱処理を施し、最後に基板側からレーザー光を照射することによって、結晶核を成長させ結晶性珪素膜を得るものである。

【0142】図15に従って本実施例の作製工程を説明する。まず、ガラス基板131上にプラズマCVD法により窒化膜(窒化珪素膜)132を500~3000Å程度、例えば2000Åの厚さに成膜する。

【0143】次に実施例2に示したように、ニッケルを含有した溶液(ニッケルを含んだ酢酸塩溶液)を窒化膜132の表面に塗布し、窒化膜132の表面に触媒元素であるニッケルが接して設けられている状態とする。

(図15(A))

【0144】次に非晶質珪素膜133をプラズマCVD法または減圧熱CVD法により、1000Åの厚さに成膜する。

【0145】次に、水素出しのための加熱処理を行ない、非晶質珪素膜133中に不対結合手を多量に形成する。この工程は、窒素雰囲気中において400度、2時間の条件で行なわれる。(図15(B))

【0146】そして図15(C)に示すように結晶核形成のための加熱処理を行なう。この工程は、窒素雰囲気中において、550度、1時間に条件で行なわれる。この工程において、窒化膜132と非晶質珪素膜133との界面およびその近傍に結晶核130が形成される。

【0147】次にガラス基板131側からレーザー光134を照射することによって、結晶核130を成長させ、結晶性珪素膜135を得る。(図15(D))

【0148】この際、レーザー光134として、ガラス基板131を透過する波長のものを用いる必要がある。

【0149】〔実施例13〕実施例2においては、溶液に触媒元素を含ませ、この溶液を非晶質珪素膜表面に塗布することにより、非晶質珪素膜の表面に触媒元素を導

入する方法において、溶液の濡れ性を改善するために非晶質珪素膜表面に極薄い酸化膜を形成する方法を採用した。

【0150】本実施例は、この溶液の濡れ性を改善するための膜として窒化膜を用いるものである。即ち、非晶質珪素膜表面の窒化膜を、下記(1)及び(2)の目的のために用いるものである。

(1) 触媒元素を含有した溶液の塗布時における濡れ性の改善の為。

10 (2) 非晶質珪素膜の表面およびその近傍に形成された結晶核から結晶成長させる際ににおいて、結晶性を向上さる為。

【0151】以下において、図16に従って本実施例の作製工程を説明する。まず、ガラス基板151上に下地膜152となる酸化珪素膜を1000Åの厚さにスパッタ法で成膜する。次にプラズマCVD法または減圧熱CVD法により、非晶質珪素膜153を1000Åの厚さに成膜する。次にプラズマ窒化法によって極薄い窒化膜154を20~100Å程度の厚さに成膜する。この窒化膜154は、後の工程で塗布される触媒元素を含んだ溶液の濡れ性を改善するとともに、後の結晶核形成工程および結晶成長工程において、結晶性を向上させる役割を担う。(図16(A))

【0152】そして、実施例2に示したのと同様な工程により、窒化膜154の表面に触媒元素であるニッケルを導入する。ここでは、酢酸塩溶液中にニッケルを添加した酢酸塩溶液(ニッケル濃度は重量換算で25ppm)を窒化膜154が成膜された非晶質珪素膜153上に塗布することによって、ニッケルの導入を行なう。詳

30 細な条件は実施例2で述べたのと同様である。この工程において、ニッケルは、窒化膜を介して非晶質珪素膜153の表面に導入されることとなる。(図16(B))

【0153】次に、結晶核形成のための加熱処理を行ない、結晶核150を窒化膜154と非晶質珪素膜153との界面およびその近傍に形成する。この工程は、窒素雰囲気中において550度、1時間の条件で行なわれる。(図15(C))

【0154】次に水素出しのための加熱処理を行なう。この工程は、窒素雰囲気中において400度、2時間の条件で行なわれる。(図16(D))

【0155】次に結晶核150が形成された面側、即ち窒化膜154が形成された面側からKrfエキシマレーザー光155を照射することによって、結晶化を行なう。この工程で、結晶核150が結晶成長をさせ、結晶性珪素膜156を得ることができる。(図16(E))

【0156】〔実施例14〕本実施例は、非晶質珪素膜表面に極薄の窒化膜を設け、該窒化膜上に触媒元素を含有した溶液を塗布することにより非晶質珪素膜153の表面に触媒元素を導入し、しかる後に水素出しのための加熱処理を行ない、しかる後に加熱処理により非晶質珪

素膜と窒化膜との界面およびその近傍に結晶核を形成し、最後に結晶核が形成された面側からレーザー光を照射し、結晶性珪素膜を得るものである。

【0157】本実施例の作製工程を図17に示す。まずガラス基板151上に下地膜152として酸化珪素膜を1000Åの厚さにスパッタ法で成膜する。次に非晶質珪素膜153をプラズマCVD法または減圧熱CVD法により、1000Åの厚さに成膜する。次にプラズマ窒化法により窒化膜154を20～100Å程度の厚さに成膜する。(図17 (A))

【0158】そして、実施例2に示したのと同様な工程により、窒化膜154の表面に触媒元素であるニッケルを導入する。ここでは、酢酸塩溶液中にニッケルを添加した酢酸塩溶液(ニッケル濃度は重量換算で25ppm)を窒化膜154が成膜された非晶質珪素膜153上に塗布する。詳細な条件は実施例2で述べたのと同様である。この工程において、ニッケルは、窒化膜154を介して非晶質珪素膜153の表面に導入されることとなる。(図17 (B))

【0159】次に水素出しのための加熱処理を行なう。この工程は、窒素雰囲気中において400度、2時間の条件で行なう。(図17 (C))

【0160】次に結晶核形成のための加熱処理を行なう。この工程は、窒素雰囲気中において、550度、1時間の条件で行なう。この工程において、非晶質珪素膜153と窒化膜154との界面およびその近傍に結晶核150が形成される。(図17 (D))

【0161】次にKrFエキシマレーザー光155を窒化膜154側から照射することによって、結晶核150を成長させ、結晶性珪素膜156を得ることができる。(図17 (E))

【0162】【実施例15】本実施例は、絶縁表面を有する基板上に非晶質珪素膜を設け、さらに水素出しのための加熱処理を行ない、さらに水素出しの完了した非晶質珪素膜表面に極薄の窒化膜を設け、さらに該窒化膜上に触媒元素を含有した溶液を塗布することにより非晶質珪素膜の表面に触媒元素を導入し、しかる後に加熱処理により非晶質珪素膜と窒化膜との界面およびその近傍に結晶核を形成し、最後に結晶核が形成された面側からレーザー光を照射し、結晶性珪素膜を得るものである。

【0163】本実施例の作製工程を図18に示す。まずガラス基板151上に下地膜152として酸化珪素膜を1000Åの厚さにスパッタ法で成膜する。次に非晶質珪素膜153をプラズマCVD法または減圧熱CVD法により、1000Åの厚さに成膜する。次に水素出しのための加熱処理を行う。この工程は、窒素雰囲気中において400度、2時間の条件で行なう。(図18 (A))

【0164】次にプラズマ窒化法により窒化膜154を20～100Å程度の厚さに成膜する。(図18

## (B)

【0165】そして、実施例2に示したのと同様な工程により、窒化膜154の表面に触媒元素であるニッケルを導入する。ここでは、酢酸塩溶液中にニッケルを添加した酢酸塩溶液(ニッケル濃度は重量換算で25ppm)を窒化膜154が成膜された非晶質珪素膜153上に塗布する。詳細な条件は実施例2で述べたのと同様である。この工程において、ニッケルは、窒化膜154を介して非晶質珪素膜153の表面に導入されることとなる。(図18 (C))

【0166】次に結晶核形成のための加熱処理を行なう。この工程は、窒素雰囲気中において、550度、1時間の条件で行なう。この工程において、非晶質珪素膜153と窒化膜154との界面およびその近傍に結晶核150が形成される。(図18 (D))

【0167】次にKrFエキシマレーザー光155を窒化膜154側から照射することによって、結晶核150を成長させ、結晶性珪素膜156を得ることができる。(図18 (E))

## 【0168】

【発明の効果】一方の表面に触媒元素の導入により結晶核が形成されており、かつ水素出しが行われ、不対結合手が形成された非晶質珪素膜に対して、前記触媒元素が形成されている面側からレーザー光または強光を照射することにより、前記結晶核を結晶成長させ、結晶性珪素膜を得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の構成をとることによって得られる多結晶半導体膜のラマンスペクトルのピークとレーザーの照射エネルギー密度の関係を示す。

【図2】 実施例の作製工程を示す。

【図3】 結晶成長の状態を示す。

【図4】 硅素薄膜の断面写真を示す。

【図5】 実施例の作製工程を示す。

【図6】 実施例の作製工程を示す。

【図7】 実施例の作製工程を示す。

【図8】 実施例の作製工程を示す。

【図9】 実施例の作製工程を示す。

【図10】 実施例の作製工程を示す。

【図11】 実施例の作製工程を示す。

【図12】 実施例の作製工程を示す。

【図13】 実施例の作製工程を示す。

【図14】 実施例の作製工程を示す。

【図15】 実施例の作製工程を示す。

【図16】 実施例の作製工程を示す。

【図17】 実施例の作製工程を示す。

【図18】 実施例の作製工程を示す。

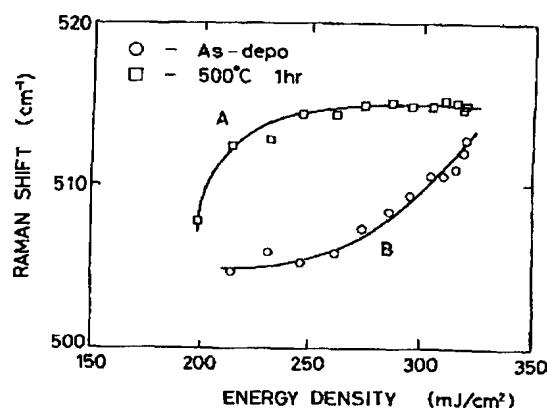
## 【符号の説明】

11・・・・・・ガラス基板

12・・・・・・非晶質珪素膜

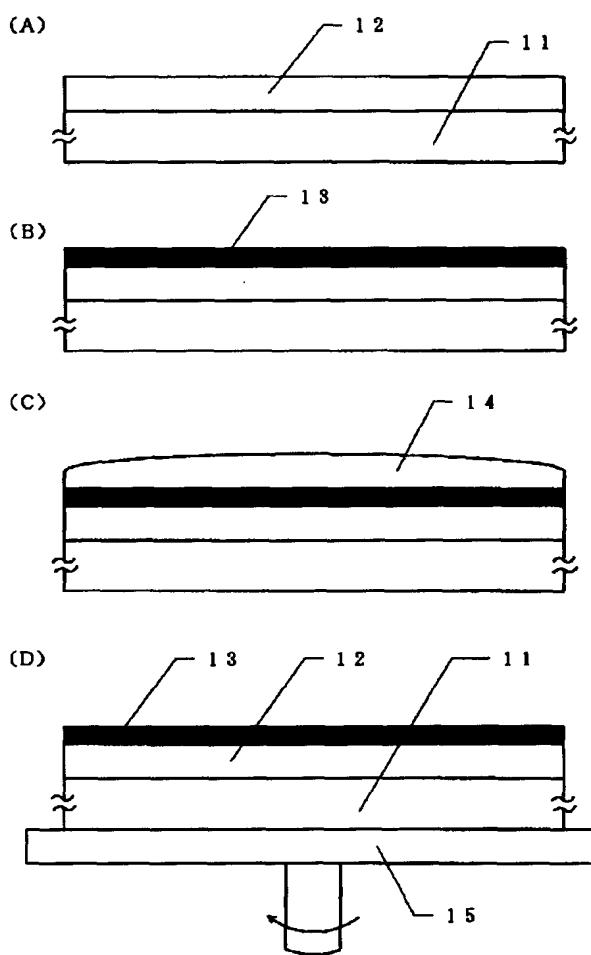
1 3 . . . . . 酸化膜  
 1 4 . . . . . ニッケルを含む層  
 1 5 . . . . . スピナー  
 2 1 . . . . . 結晶核  
 2 0 . . . . . レーザー光  
 5 1 . . . . . ガラス基板  
 5 2 . . . . . 下地膜 (酸化珪素膜)  
 5 3 . . . . . 非晶質珪素膜  
 5 4 . . . . . 結晶核  
 5 5 . . . . . レーザー光  
 5 6 . . . . . 結晶性珪素膜  
 7 1 . . . . . ガラス基板  
 7 2 . . . . . 下地膜  
 7 3 . . . . . 非晶質珪素膜  
 7 4 . . . . . 結晶核  
 7 6 . . . . . レーザー光

【図 1】

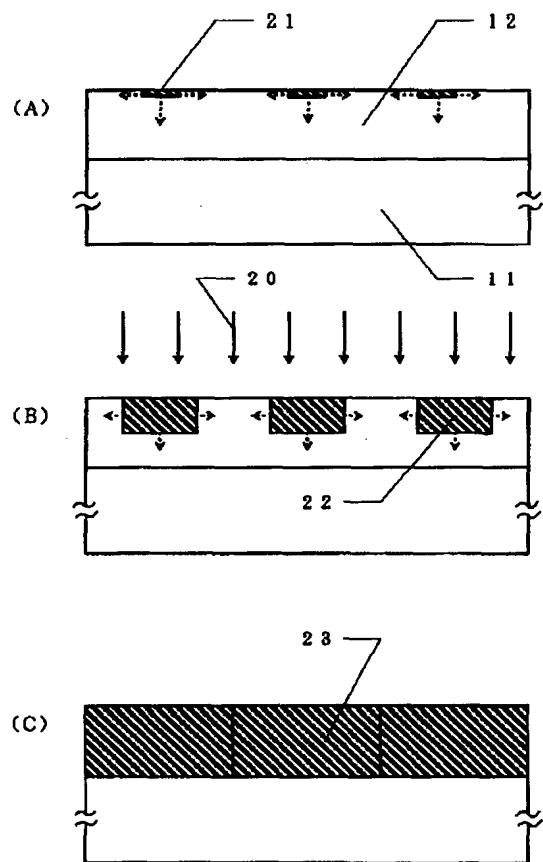


7 5 . . . . . 結晶性珪素膜  
 9 1 . . . . . ガラス基板  
 9 2 . . . . . 下地膜  
 1 0 1 . . . . . ガラス基板  
 1 0 2 . . . . . 下地膜  
 1 0 3 . . . . . 非晶質珪素膜  
 1 0 4 . . . . . 島状半導体層  
 1 0 5 . . . . . ゲイト絶縁膜 (酸化珪素膜)  
 1 0 6 . . . . . ゲイト電極  
 10 1 0 7 . . . . . ソース／ドレイン領域  
 1 0 9 . . . . . ドレイン／ソース領域  
 1 0 8 . . . . . チャネル形成領域  
 1 1 0 . . . . . 層間絶縁膜  
 1 1 1 . . . . . ソース／ドレイン電極  
 1 1 2 . . . . . ドレイン／ソース電極

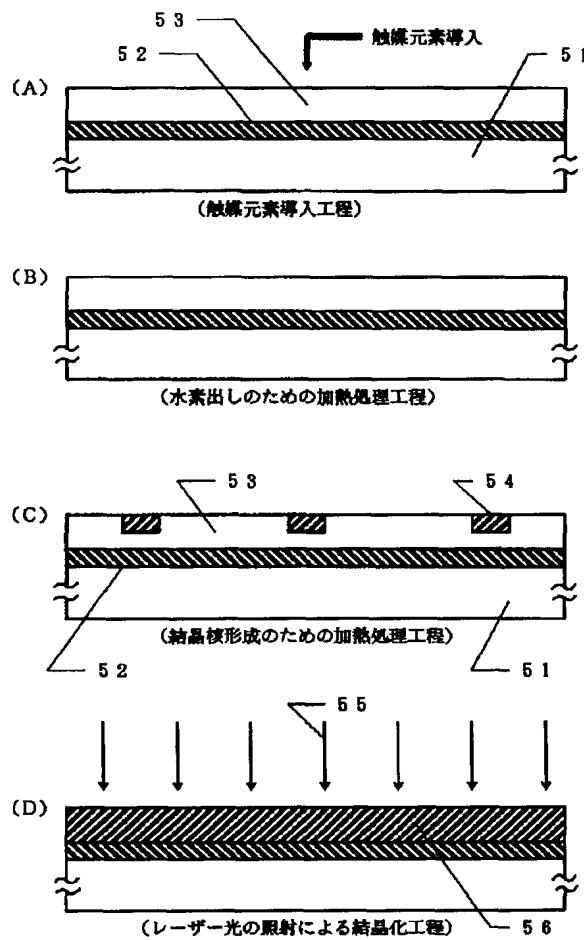
【図 2】



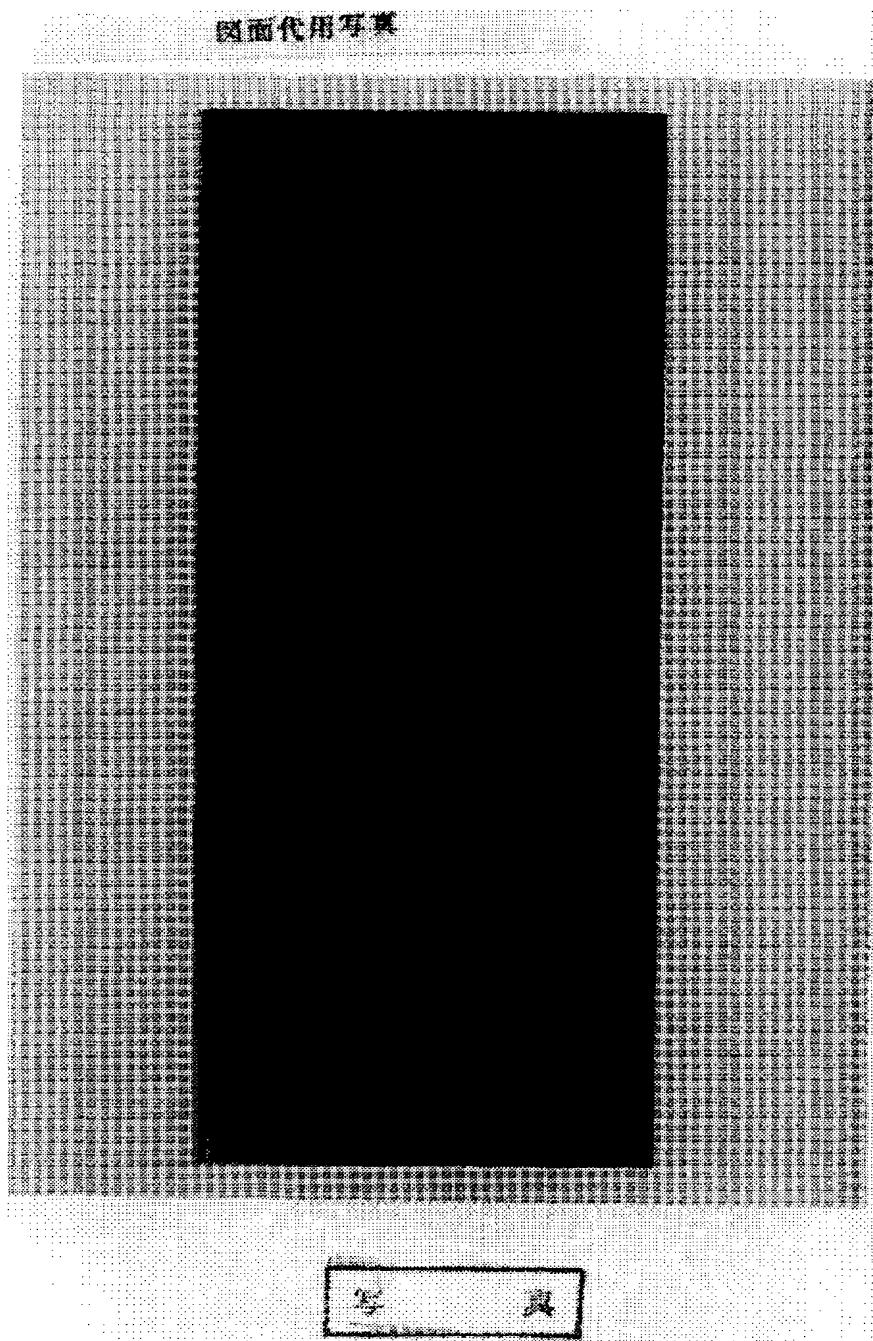
【図 3】



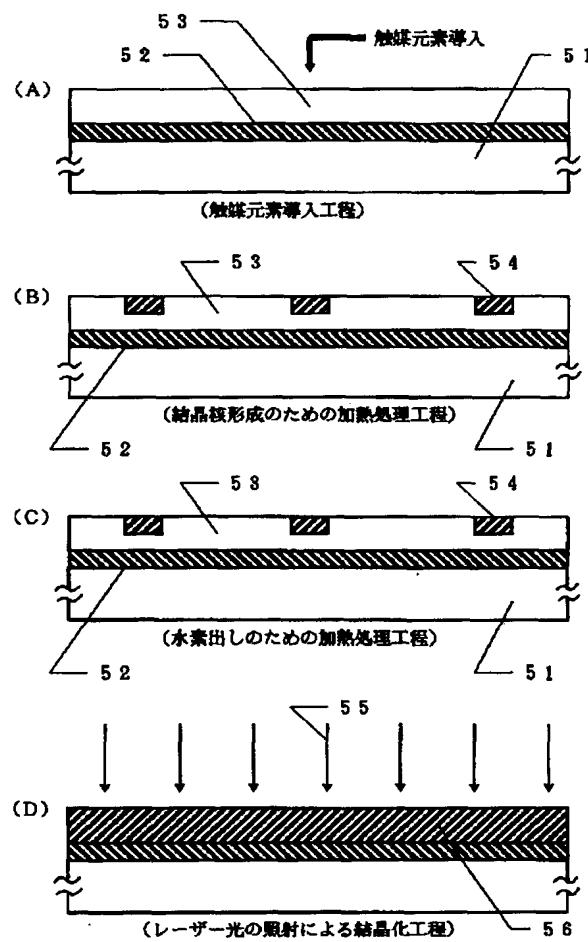
【図 5】



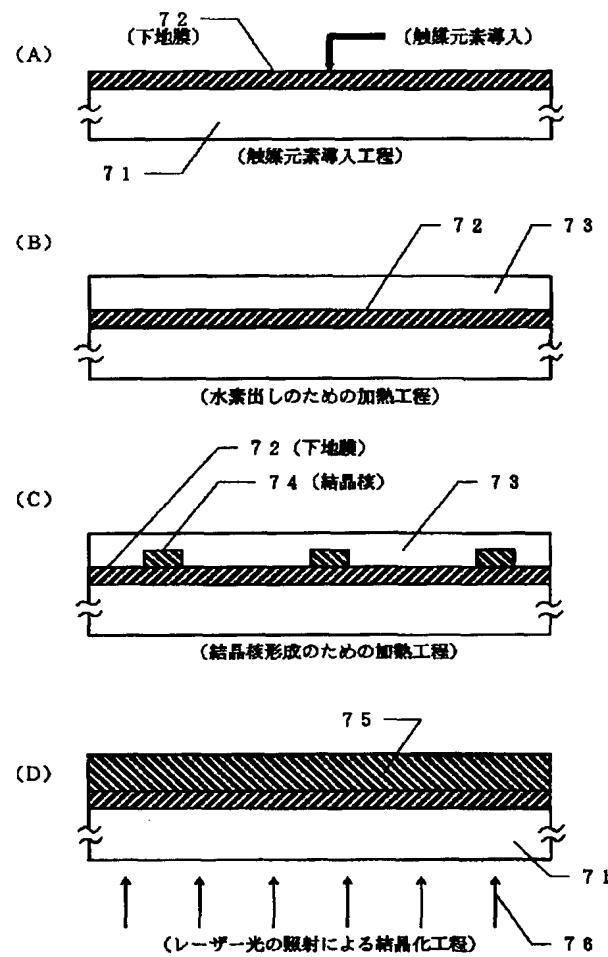
【図 4】



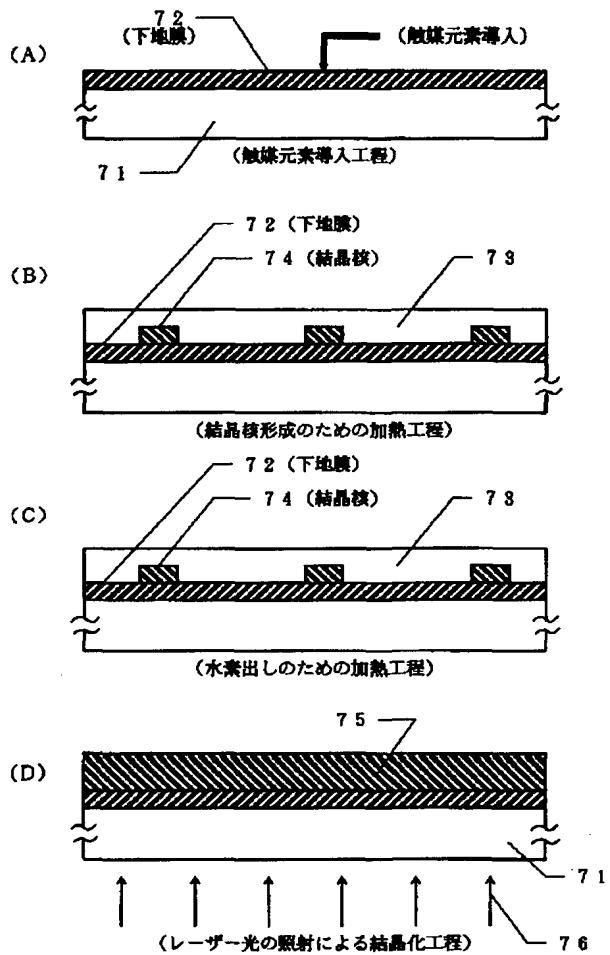
【図 6】



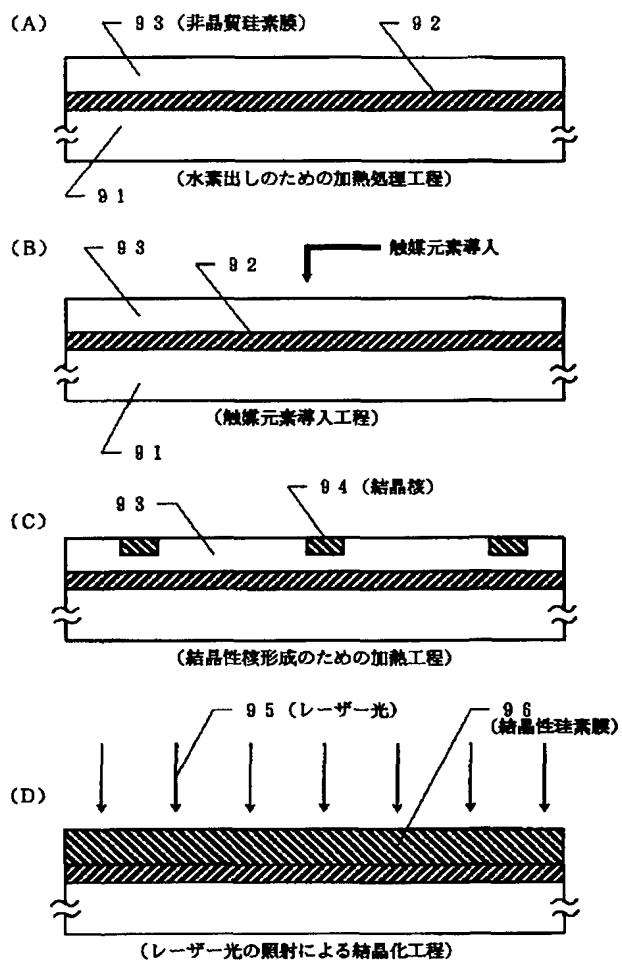
【図 7】



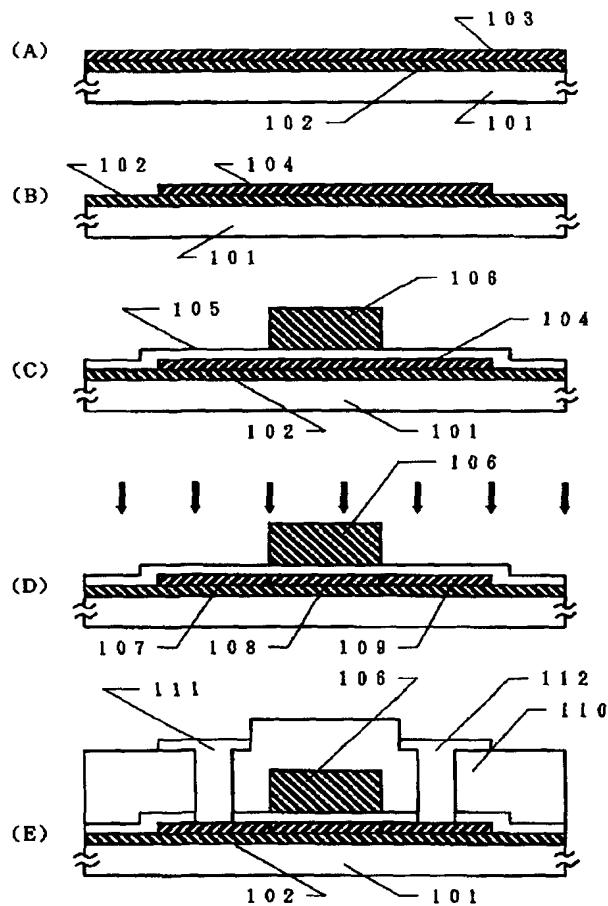
【図 8】



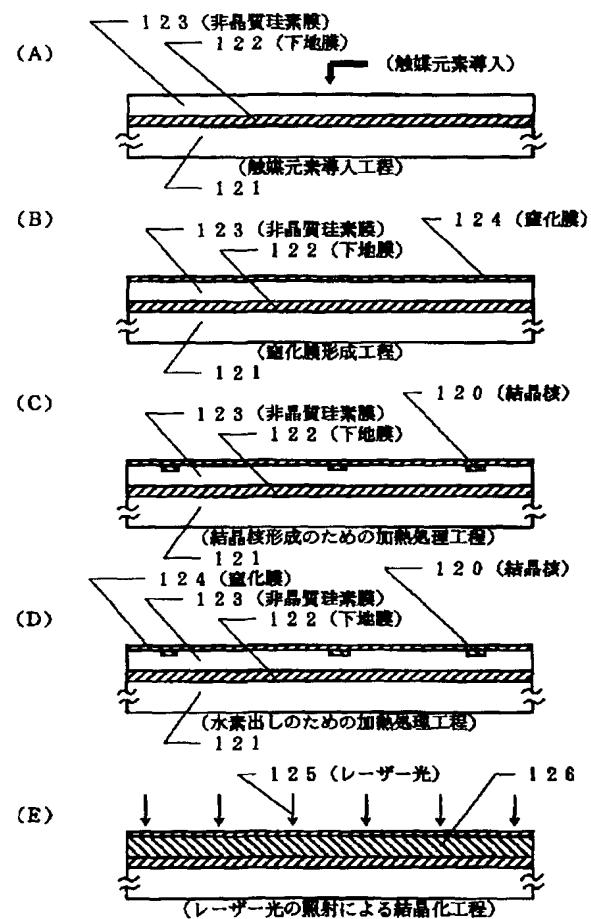
【図 9】



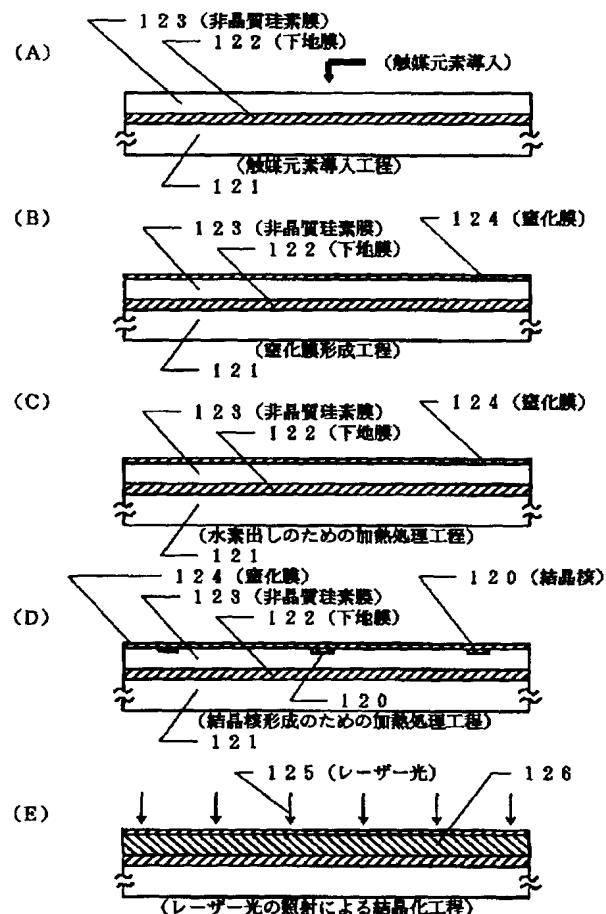
【図 1 0】



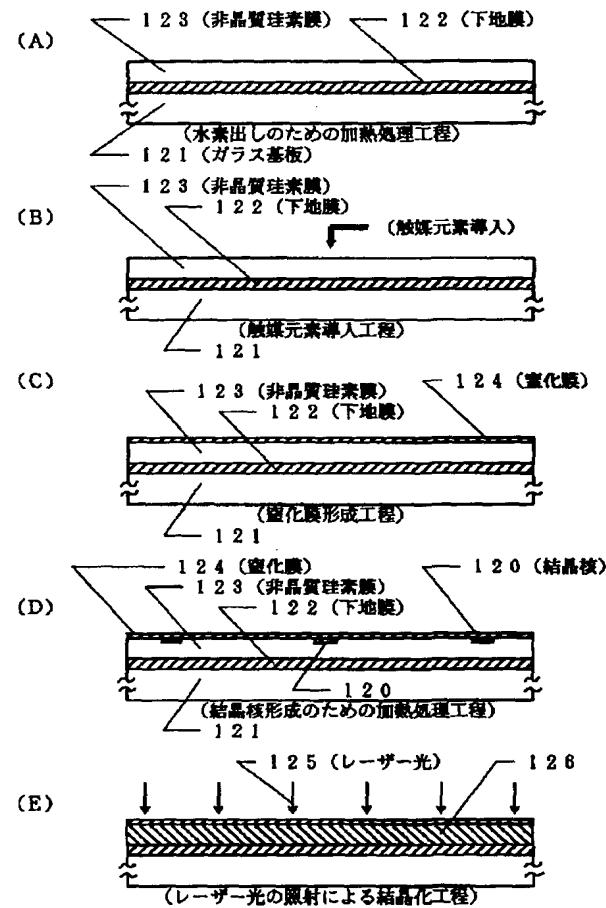
【図 1 1】



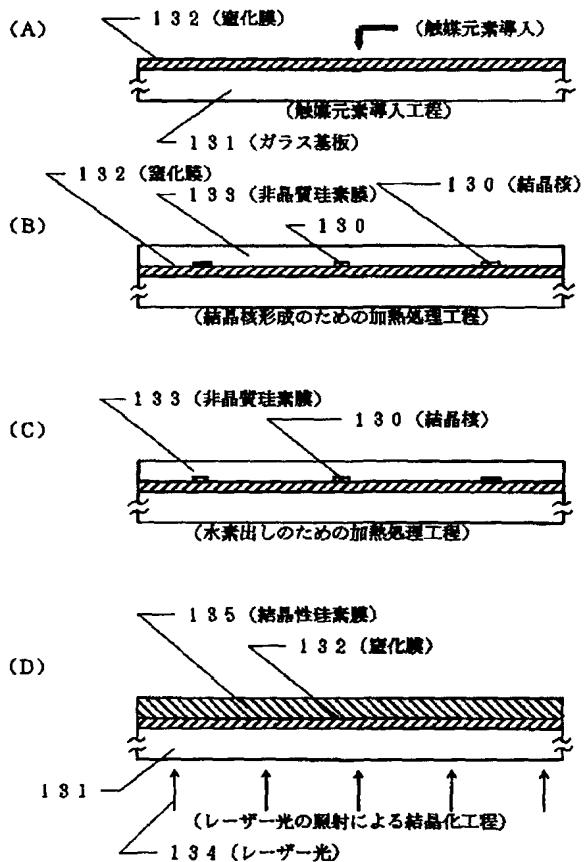
【図 1 2】



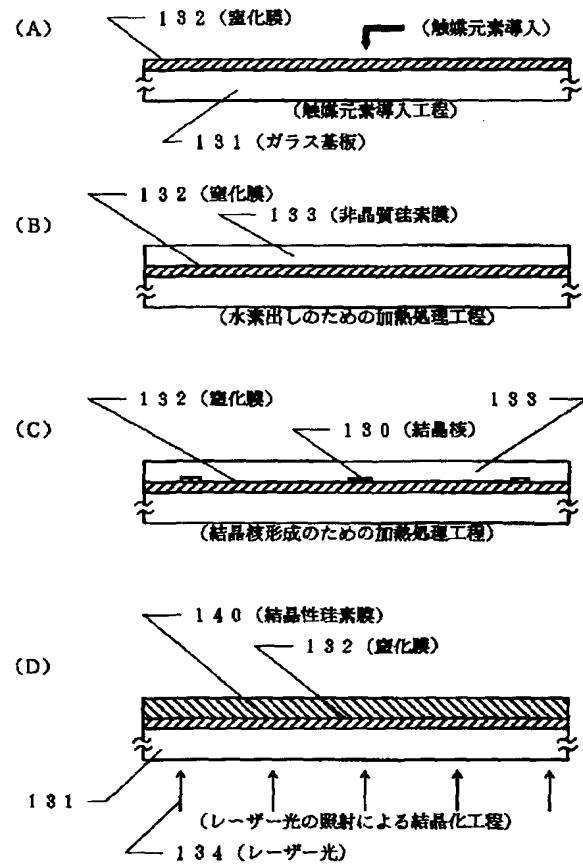
【図 1 3】



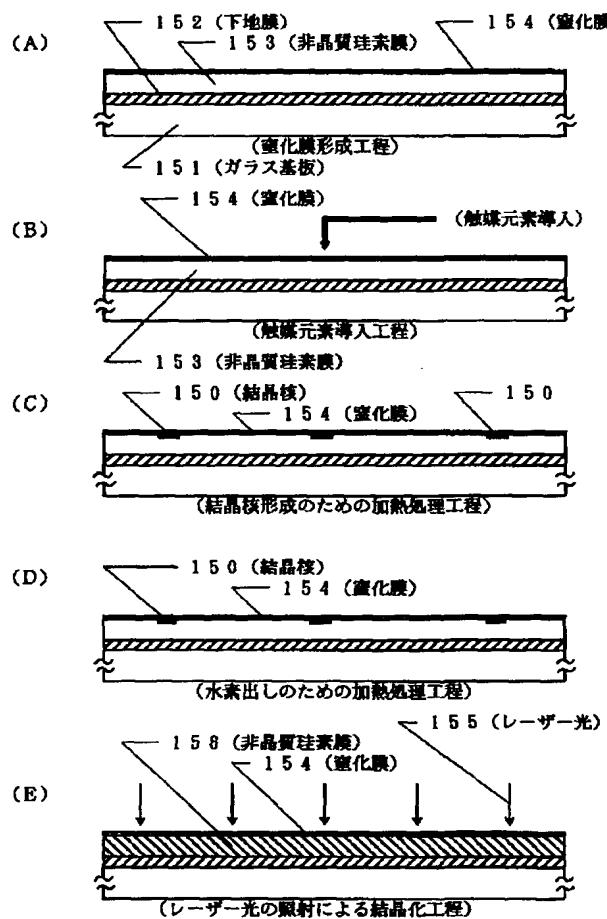
【図 1 4】



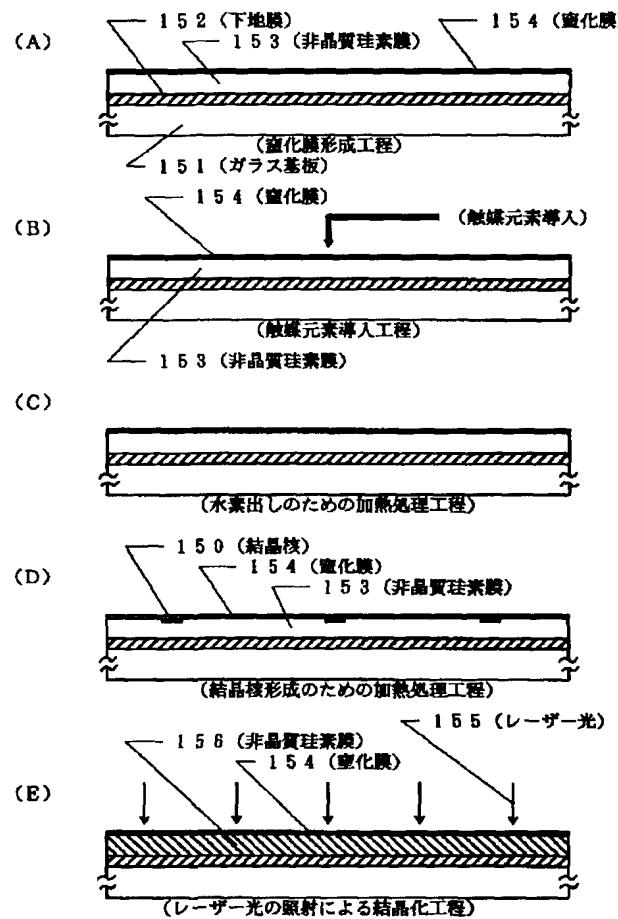
【図 1 5】



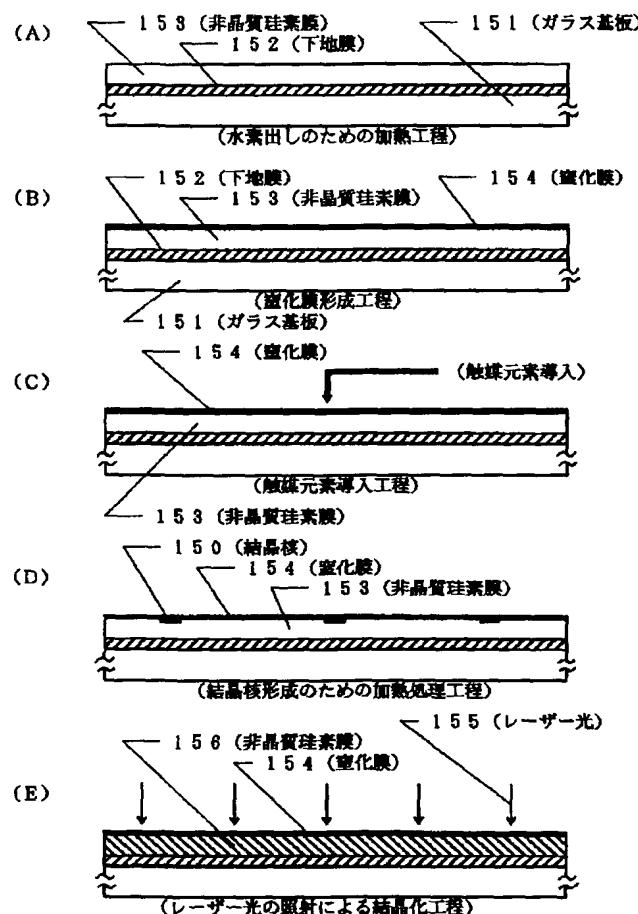
【図 16】



【図 17】



【図18】



フロントページの続き

(72)発明者 竹山 順一

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

(72)発明者 宮永 昭治

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内